

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-088438

(43)Date of publication of application : 17.07.1981

(51)Int.Cl.

C08J 9/30
// B29D 27/00
C08G 18/14

(21)Application number : 54-164781

(71)Applicant : MITUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1979

(72)Inventor : NOMURA YUICHI

TOKORO NOBUO

HASHIMOTO AKIRA

(54) PRODUCTION OF EXPANDABLE POLYURETHANE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily the titled compd. by a method wherein a cooled org. polyisocyanate is added to a cooled mixt. consisting of at least one compd. contg. at least two active hydrogen atoms and a urethanation catalyst and, if necessary, a surfactant to obtain a mixed liquid, an inert gas is uniformly dispersed in the mixed liquid to form froth, and the froth is cured by heating.

CONSTITUTION: A mixt. consisting of at least one compd. contg. at least two active hydrogen atoms (e.g. ethylene glycol) and a urethanation catalyst (e.g. triethylamine or tin acetate) and, if necessary, a surfactant (e.g. an organosilicon surfactant), is cooled. To this cooled mixt. is added a cooled org. polyisocyanate (e.g. the 80/20 mixt. of 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate) to form a mixt. which does not contain water. Air is introduced into the mixt, while cooling and mechanically stirring the mixt, to form froth which is structurally stable. Then the froth is cured by heating to produce a polyurethane foam.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—88438

① Int. Cl.³
C 08 J 9/30
// B 29 D 27/00
C 08 G 18/14

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7365—4F
2114—4F
7016—4J

③ 公開 昭和56年(1981)7月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 発泡性ポリウレタン化合物の製法

② 特 願 昭54—164781

② 出 願 昭54(1979)12月20日

② 発 明 者 野村祐一

横浜市港北区下田町736

② 発 明 者 所轄男

横浜市戸塚区矢部町1541番地

② 発 明 者 橋本章

相模原市上鶴間1941町田ハイッ

B4—103

① 出 願 人 三井三曹ウレタン株式会社

東京都港区虎ノ門三丁目8番21

号

明 細 書

1. 発明の名称

発泡性ポリウレタン化合物の製法

2. 特許請求の範囲

(I) 2個以上の活性水素をもつ化合物、有機ポリイソシアネート、触媒その他の添加剤からなる混合液に冷却下、不活性ガスを均一に分散させて実質上均一的に安定な泡体を形成させ、次いでこれを熱硬化せしめることによる発泡性ポリウレタン化合物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は発泡性ポリウレタンの製法に関する。特に本発明は、反応系を冷却下、機械的攪拌によって該反応系に不活性ガスを均一に分散せしめ、次いで熱硬化する発泡性ポリウレタン化合物の製法に関する。

従来、発泡性ポリウレタン化合物はアミン系又はスズ系触媒を用いて、発泡剤、種々の添加剤等を加えた反応系を室温以上で反応せしめて製造されるが、これらの場合は反応熱などによ

る気泡の生成、膨張および硬化が殆ど同時に起るのが通例である。従って、ナイフ被覆の如き方法により、形成した製品の寸法を硬化前に制御することは極めて困難であった。

このような問題点を解決する方法として、特公昭53—8735にはニッケルアセチルアセトネート等の触媒を用いる方法が開示された。

又、われわれは特願昭54—126411において、銅アセチルアセトネート及びその誘導体が更に昭和54年11月28日出願の明細書において第二鉄アセチルアセトネート、酸化モリブデンアセチルアセトネート及びこれらの誘導体が同様の目的を果すことを述べた。

われわれは有機ポリイソシアネート、2個以上の活性水素をもつ化合物（以下単に活性水素含有化合物という）、場合によって有機けい素界面活性剤、充てん剤等を含む混合物に従来公知のポリウレタン化触媒を配合した混合物を冷却することによって安定性を保持し、該冷却混合物中に機械的攪拌によって不活性ガスを分散

せしめた後これを熱硬化することによって発泡性ポリウレタン化合物を製造し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、2個以上の活性水素をもつ化合物、有機ポリイソシアネート、触媒その他の添加剤からなる混合物に冷却下、不活性ガスを均一分散させて実質上稀造的に安定な泡体を形成させ、次いでこれを熱硬化せしめることによる発泡性ポリウレタン化合物の製法である。

本発明のポリウレタン発泡体の実施について更に詳しく述べる。

(1) (a) 活性水素含有化合物 (b) ウレタン化触媒、(c) 必要により界面活性剤、後述の工程 (d) によって製造される泡体 (froth) を、この泡体を含む液相が化学的に安定である間又は泡体が増加され、硬化されて発泡体を形成するまでの間、その稀造を安定にするために冷却しておく。

次いで同じく冷却した他有機ポリイソシアネ

ートを加え、実質上、水を含まない混合物を形成する。

(2) この混合物に冷却下、機械的攪拌によって不活性ガスを巻き込ませ、混合物全体に不活性ガスの泡を均一分散させ、次いでこれを加熱して硬化せしめてポリウレタン発泡体を得る。

本発明の泡体の気相は不活性ガスであれば特に限定はないが低コスト、入手のし易さから空気が最も好ましい。

Hobart ミキサー又は Oakes ミキサーのような高いせん断速度で液相を機械的にかき混ぜることによって空気を液相中に混入する。この泡体は冷却時は実質上、化学的および稀造的に安定なため、型またはドクターブレードによって容易に成形される。化学反応により液相中に生成する気体による膨張や液体の揮発による膨張が実質上なく実質的には熱による膨張のみが生起するため寸法変化が容易に予測され従ってこれを容易にコントロール

ける。

本発明においては有機ポリイソシアネート、活性水素含有化合物、ウレタン化触媒、必要により界面活性剤その他添加剤からの混合物に機械的攪拌によって不活性ガスを分散せしめる際の分散時の混合物の温度を30〜-50℃に冷却する。

なお、このように冷却することにより、泡体の形成前、形成中、形成後のどの段階でも、使用原料に空気中の湿気が結露するおそれのある場合は乾燥器等を使用しその露点気において結露しないようにする。

本発明実施の1つの方法として、不活性ガスにドライアイスを用いこれを原料液体中で混合粉砕すれば、冷却と気泡生成のためのガス体(CO₂)の供給が同時に行われる。

本発明に使用する従来公知のウレタン化触媒にはアミン系ウレタン化触媒としてはトリエチルアミン、N-メチルモルフォリン、N-ニコモルフォリン、N-エチルモルフォリン、トリ

エタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モノメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタジエンジアミン、N, N-ジアルキルピペラジン類のようなアザ環化合物、種々のN, N', N'-トリアルキルアミノアルキルヘキサヒドロトリアジン類等があり、有機金属系ウレタン化触媒としては酢酸鉛、オクタン酸鉛、ジブチル鉛ジウレート、ジブチル鉛ジアセテート、ジブチル鉛ジクロライド、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛等がある。

ウレタン化触媒の使用量は活性水素含有化合物100重量部(以下部は重量部を示す)に対して0.001〜5.0部である。

本発明で使用する有機ポリイソシアネート

は、公知のもので特に限定はないが、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの異性体比が80/20、65/35の混合物、粗トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ポリフェニルメチレンポリイソシアネート(粗MDIとして知られたもの)、カルボジイミド基などで変成した種々公知のジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、8, 10-アントラセンジイソシアネート、4, 4'-イソシアナトジベンジル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 6-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、2, 4-ジイソシアナトスチルベン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、3, 3'-ジメトキシ

-7-

クメン-2, 4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-クロル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-ブロム-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、5, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、ビス(2, 2, 1)ヘプト-2-エン、ベンジジングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-及び1, 4-ブタンジオールなどの単量体ポリオール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族ポリアミン、メチレンビスオルソクロロアニリン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリ

-9-

4, 4'-ジイソシアナトジフェニル、1, 4-アントラセンジイソシアネート、2, 5-フルオレンジイソシアネート、1, 8-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトベンズフラン、2, 4, 6-トリエンツイソシアネートまた、これら有機ポリイソシアネート化合物の二量体、三量体更にこれら有機ポリイソシアネート化合物と後述の活性水素含有化合物からのNCO基末端のプレポリマーを単独又は混合して用いる。

本発明の活性水素含有化合物には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カルボネート、ビス(2-イソシアナトエチル)カルボネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、

-8-

リレンジアミンなどの芳香族ポリアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、また、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-及び1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキシレングリコール、1, 10-デカンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、3-シクロヘキサ-1, 1-ジメタノール、4-メチル-3-シクロヘキサ-1, 1-ジメタノール、3-メチレン-1, 5-ペンタンジオール、(2-ヒドロキシエトキシ)-1-プロパノール4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ブタノール、5-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ペンタノール、1-(2-ヒドロキシメトキシ)-2-ヘキサノール、1-(2-ヒドロキシプロポキシ)-2-オクタノール、3-アリロキシ-1, 5-ペ

-10-

ンタンジオール、2-アリロキシメチル-2-メチル-1,3-ペンタンジオール、〔4,4-ベンチロキシ〕-メチル〕-1,3-プロパンジオール、3-(0-プロペニルフェノキシ)1,2-プロパンジオール、2,2'-ジイソプロピリデンビス(P-フェニレンオキシ)ジエタノール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、3-(2-ヒドロキシエトキシ)-1,2-プロパンジオール、3-(2-ヒドロキシプロピル)-1,2-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2-(2-ヒドロキシエトキシ)-メチルペンタンジオール-1,5;1,1,1-トリス〔(2-ヒドロキシエトキシ)メチル〕-エタン、1,1,1-トリス〔(2-ヒドロキシプロポキシ)-メチル〕プロパン、ペンタエリトリット、ソルビット、蔗糖、乳糖、 α -メチルグリコシド、 α -ヒドロキシアルキルグルコシド、ノボラック樹脂、りん酸、ペンゼンりん酸、

-11-

チレングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール等の少くとも2個のヒドロキシル基を有する化合物の1種又は2種以上と、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、ピメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタマール酸、テレフタマール酸、ヘキサヒドロフタル酸、アコニット酸、トリメット酸、ヘミメリット酸等の少くとも2個のカルボキシル基を有する化合物の1種又は2種以上とからのポリエステルポリオール、又ポリカプロラクトン等の環状エステルの開環重合体類、更に特公昭39-24737、特公昭41-3473、特公昭43-22108、特公昭44-8230、特公昭47-15108、特公昭47-47597、特公昭47-47999、特開昭48-34991、特開昭51-50398、特開昭51-70286等に記載のポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオール中でエチレン性不飽和化合物を重合させて得

-13-

ポリりん酸(例トリポリりん酸およびテトラポリりん酸)、三元縮合生成物、カプロラクトン等、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの脂肪族ポリアミン、メチレンビスオルソクロロアニリン、4,4'-ジフェニルメタレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン類などのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド等の1種又は2種以上を付加せしめて得られるポリエーテルポリオール類、又はポリテトラメチレンエーテルグリコールが用いられる。又、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ネオペンタルグリコール、ヘキサメ

-12-

られるいわゆるポリマー・ポリオール組成物があり、かかる組成物を縮合するのに適当なエチレン性不飽和化合物にはアクリロニトリル、スチレン等がある。更に、1,2-ポリブタジエングリコール、1,4-ポリブタジエングリコールが用いられる。

上に述べた各種の活性水素含有化合物は1種又は2種以上併用し得る。

本発明で用いられる有機界面活性剤には、通常ポリウレタン発泡体の製造の際に用いられる有機界面活性剤ならいずれも使用可能である。

例えば、日本ユニカー社製には、L-520、L-540、L-544、L-3550、L-5710、L-5720、L-5320、L-5340、L-5350、L-5410、L-5420、L-5302、L-5305、L-532、L-501などがあり、三菱レイヨン社製には、SH-190、SH-192、SH-193、SH-194、SH-195、

-14-

S R X-253、S H-200などがあり、信越シリコン社製には、F-220、F-230、F-260B、F-601、F-258、F-606、X-20-261、X-20-200、F-305、F-306、F-317、F-114、F-121、F-122などがあり、東京シリコン社製には、T F A-4200、T F A-4202などがある。

本発明には、従来公知の充填剤、染料、着色剤等を含むことができる。

本発明による発泡性ポリウレタン化合物はフォームパッキング付減布製、パット材、被覆材、密封材、合成皮革等に極めて有用である。

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例

水酸基価39.8のポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコールとアクリロニトリル及びブチレンより合成されたポリマーポリオール(OH価32.0)48部、D P-550

-15-

N(三井日曹ウレタン社製ポリオキシプロピレンポリオキシエチレングリコール、OH価54.0)144部、ジエチレングリコール8部、ジブチルスズジラウレート0.3部、テトラメチルヘキサメチレンジアミン0.1部、L-520(日本ユニカー社製有機珪素界面活性剤)8部、炭酸カルシウム200部をあらかじめ均一に混合し、次いでこの混合液の温度を10℃に冷却しておいた。別に10℃に冷却しておいたT D I-80(三井日曹ウレタン社製トリレンジイソシアネート2,4-体/2,6-体=80/20)とM N-1000(三井日曹ウレタン社製ポリオキシプロピレンポリオールOH価168)から合成したプレポリマー(NCO=28.0%)50部(NCO/OH当量比1.05)を加え、冷却しつつ、これら混合液を約1分間均一に混合した後、Kenwood卓上型ミキサー(ケンミックスシェフ901型)を用い目盛7で約10間攪拌し、空気を混入して微細均一な泡体を形成させた。この泡体は120℃で約5分間で硬化

-16-

が完了した。

硬化後の発泡体の物性は密度417 kg/m³、引張強さ1.9 kg/cm²、伸び101%、引裂強さ1.03 kg/cmであった。

特許出願人 三井日曹ウレタン株式会社

手続補正書(自発)

昭和55年9月11日
鳥田春樹
特許庁長官 鳥田春樹 殿

1. 事件の表示

特願昭54-164781

2. 発明の名称

ハズボウ
発泡性ポリウレタン化合物の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒105 東京都港区虎ノ門三丁目8番21号

電話 431-6191

三井日曹ウレタン株式会社

代表者 笠 間 祐 一 郎



4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(i) 第3頁、第14行

-17-

-255-

「界面活性剤」と「、後述の……」の間に
「の混合物を」を挿入する。

(2) 第3頁、第14～18行

「、後述の工程(2)に……安定にするために」
を削除する。

(3) 第4頁、第5行

「分散させ。」と「次いで」の間に、「泡体
(froth)を含有する液相が化学的に安定である
間又は泡体が加熱され、硬化されて発泡体を形
成するまでの間、実質上、構造的に安定な泡体
を形成させ。」を挿入する。

(4) 第11頁、第14行

「-1, 5」の次の「;」を削除し、その代
りに「、」を挿入する。

(5) 第15頁、第8行

「-4202など」と「がある。」の間に、
「更に特開昭51-75688記載のものなど」を
挿入する。

(以上)